

10 / 529758

30 MAR 2003

PCI/IPC 3/12261

25 09 03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月18日

REC'D 13 NOV 2003

WIPO

PCT

出願番号
Application Number: 特願2003-173031
[ST. 10/C]: [JP 2003-173031]

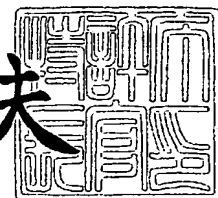
出願人
Applicant(s): 帝人株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3090405

【書類名】

特許願

【整理番号】

P36702

【提出日】

平成15年 6月18日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

D01F 9/14

【発明者】

【住所又は居所】

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】

櫻井 博志

【発明者】

【住所又は居所】

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】

新田 英昭

【発明者】

【住所又は居所】

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】

伴 哲夫

【発明者】

【住所又は居所】

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】

平田 滋己

【発明者】

【住所又は居所】

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】

大森 智

【発明者】

【住所又は居所】

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】

佐脇 透

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研
究センター内

【氏名】 松村 俊一

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 206048

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物およびそれを用いた炭素繊維の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽電子消滅法で評価した 20℃における自由体積の直径が 0.50 nm 以上である熱可塑性樹脂 100 重量部と、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物 (A) 1～150 重量部とからなる樹脂組成物 (I)。

【請求項 2】 該熱可塑性樹脂について、炭素前駆体有機化合物 (A) との表面張力差が 15 mN/m 以内であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物 (I)。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂が結晶性のポリマーであり、その結晶融点が 100℃以上 400℃以下であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載の樹脂組成物 (I)。

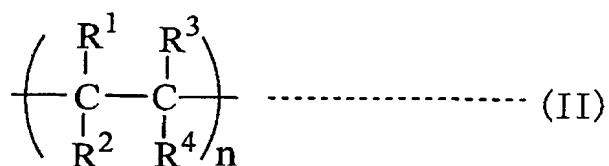
【請求項 4】 熱可塑性樹脂が非晶性のポリマーであり、そのガラス転移温度が 100℃以上 250℃以下であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載の樹脂組成物 (I)。

【請求項 5】 炭素前駆体有機化合物 (A) の熱可塑性樹脂中への分散径が 0.01～50 μm であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の樹脂組成物 (I)。

【請求項 6】 該樹脂組成物 (I) を 300℃で 3 分保持したときの、炭素前駆体有機化合物 (A) の熱可塑性樹脂中への分散径が 0.01～50 μm であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の樹脂組成物 (I)。

【請求項 7】 熱可塑性樹脂が下記式 (II)

【化 1】



【式(II)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、各々独立に、水素原子、炭素数1～15のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数6～12のアラルキル基なる群から選ばれ、最低1つは水素原子でない。nは20以上の整数を示す。]

で表されることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物(I)

。

【請求項8】 熱可塑性樹脂がポリ-4-メチルペンテン-1またはその共重合体であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の樹脂組成物(I)。

【請求項9】 熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)とを、100℃以上400℃未満の温度で熔融混練することにより得ることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の樹脂組成物(I)の製造方法。

【請求項10】 熔融混練を酸素ガス含有量10%未満のガス雰囲気下で行なうことを特徴とする請求項9に記載の樹脂組成物(I)の製造方法。

【請求項11】 請求項1～8のいずれかに記載の樹脂組成物(I)を、100～400℃で処理して炭素繊維前駆体(B)からなる成型体を製造する工程、②次いで、炭素繊維前駆体(B)に含まれる炭素前駆体有機化合物(A)を安定化処理し炭素繊維安定化前駆体(C)を製造する工程、③次いで、炭素繊維安定化前駆体(C)に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程、④次いで、熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体(D)を炭素化もしくは黒鉛化することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【請求項12】 炭素繊維前駆体(B)からなる成型体が繊維状であることを特徴とする請求項11に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項13】 炭素繊維前駆体(B)からなる成型体がフィルム状であることを特徴とする請求項11に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項14】 炭素繊維前駆体(B)からなる成型体を100～400℃で延伸することを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項15】 炭素前駆体有機化合物(A)がメソフェーズピッチ、ポリ

アクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 11～14 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 16】 熱可塑性樹脂の TGA 測定による空気下 500℃での重量減少率が 90%以上である請求項 11～15 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 17】 熱可塑性樹脂の TGA 測定による空気下 1000℃での重量減少率が 97%以上である請求項 11～16 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 18】 炭素繊維前駆体 (B) を酸素および／またはハロゲンガスを含むガスと接触させる事により安定化された炭素繊維安定化前駆体 (C) を得ることを特徴とする請求項 11～17 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 19】 ハロゲンガスが沃素であることを特徴とする請求項 18 に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 20】 ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物 (A) 1～150 重量部と、①陽電子消滅法で評価した自由体積の直径が 0.50 nm 以上である熱可塑性樹脂 100 重量部とからなる樹脂組成物 (I) から、樹脂組成物 (I) に含まれる炭素繊維前駆体 (B) を安定化した後、熱可塑性樹脂を除去して炭素化もしくは黒鉛化することにより得られる繊維径 0.001 μ m～5 μ m の炭素繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物からなる樹脂組成物 (I)、およびその樹脂組成物 (I) から炭素繊維、より好ましくは極細炭素繊維を製造する方法に関する。具体的には、従来よりも短時間で炭素繊維を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭素繊維は高強度、高弾性率、高導電性、軽量等の優れた特性を有していることから、高性能複合材料のフィラーとして使用されている。その用途は、従来からの機械的強度向上を目的とした補強用フィラーに留まらず、炭素材料に備わった高導電性を生かし、電磁波シールド材、静電防止材用の導電性樹脂フィラーとして、あるいは樹脂への静電塗料のためのフィラーとしての用途が期待されている。また炭素材料としての化学的安定性、熱的安定性と微細構造との特徴を生かし、フラットディスプレイ等の電界電子放出材料としての用途も期待されている。

【0 0 0 3】

このような、高性能複合材料用としての炭素繊維の製造法として、①気相法を用いた炭素繊維 (V a p o r G r o w n C a r b o n F i b e r ; 以下 V G C F と略す) 製造法、②樹脂組成物の溶融紡糸から製造する方法の 2 つが報告されている。

【0 0 0 4】

気相法を用いた製造法としては、たとえばベンゼン等の有機化合物を原料とし、触媒としてフェロセン等の有機遷移金属化合物をキャリアーガスとともに高温の反応炉に導入し、基盤上に生成させる方法 (例えば、特許文献 1 を参照。)、浮遊状態で V G C F を生成させる方法 (例えば、特許文献 2 を参照。)、あるいは反応炉壁に成長させる方法 (例えば、特許文献 3 を参照。) 等が開示されている。しかし、これらの方法で得られる炭素繊維は分岐が多く、補強用フィラーとしては性能が非常に低いといった問題があった。

【0 0 0 5】

一方、樹脂組成物の溶融紡糸から炭素繊維を製造する方法としては、フェノール樹脂とポリエチレンの複合繊維から極細炭素繊維を製造する方法 (例えば、特許文献 4 を参照) が開示されている。該方法の場合、分岐構造の少ない炭素繊維が得られるものの、フェノール樹脂は完全非晶であるため、配向形成しにくく、且つ難黒鉛化性であるため得られる極細炭素繊維の強度、弾性率の発現は期待できない等の問題があった。また、複合繊維中のフェノール樹脂を硬化させる際に、未硬化複合繊維を架橋触媒の存在下アルデヒド類の水溶液中で硬化させる方法

がとれている。しかし、この方法では架橋触媒とアルデヒド類が複合繊維に浸透するのに時間を要するため、結果としてフェノール樹脂の硬化に長時間を有するなどの問題を有していた。

【0006】

【特許文献1】

特開昭60-27700号公報 第2-3頁

【0007】

【特許文献2】

特開昭60-54998号公報 第1-2頁

【0008】

【特許文献3】

特許第2778434号公報 第1-2頁

【0009】

【特許文献4】

特開2001-73226号公報 第3-4頁

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、分岐構造が少なくかつ高強度・高弾性率の炭素繊維を製造するための樹脂組成物、およびそれを用いた炭素繊維の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の炭素繊維は、陽電子消滅法で評価した自由体積の直径が0.50nm以上である熱可塑性樹脂100重量部とピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物（A）1～150重量部とからなる樹脂組成物（I）を処理して、①炭素繊維前駆体（B）からなる成型体を製造する工程、②次いで、炭素繊維前駆体（B）に含まれる炭素前駆体有機化合物（A）を安定化処理し炭素繊維安定化前駆体（C）を

製造する工程、③次いで、炭素繊維安定化前駆体（C）に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程、④次いで、熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体（D）を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程を経ることで製造される。

【0012】

具体的には、熱可塑性樹脂100重量部と炭素前駆体有機化合物（A）1～150重量部を100℃以上400℃未満の温度、酸素ガス含有量10%未満の雰囲気下で熔融混練することにより、炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01～50μmである樹脂組成物（I）を製造する。

【0013】

この樹脂組成物（I）にせん断または伸長を付与して、繊維状またはフィルム状の成型体にする事で、炭素前駆体有機化合物（A）が引き伸ばされ、炭素繊維前駆体（B）からなる成型体を製造する。次に、この成型体を酸素および／または沃素ガスを含むガスと接触させる事で安定化された炭素繊維安定化前駆体（C）を製造し、炭素繊維安定化前駆体（C）に含まれる熱可塑性樹脂を除去、次いで熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体（D）を炭素化もしくは黒鉛化することで、好適に従来よりも繊維径分布の狭い炭素繊維を短時間で製造することができる。

【0014】

なお、本発明で使用する熱可塑性樹脂が結晶性のポリマーである場合、結晶融点が100℃以上400℃以下であること、非晶性のポリマーである場合、ガラス転移温度が100℃以上250℃以下であること、さらに炭素前駆体有機化合物（A）との表面張力差が15mN/m以内であることも本発明に包含される。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を（1）熱可塑性樹脂、（2）炭素前駆体有機化合物（A）、（3）樹脂組成物（I）の製造、（4）樹脂組成物から炭素繊維を製造する方法、（5）炭素繊維の順に詳細に説明する。

【0016】

（熱可塑性樹脂）

本願発明で使用する熱可塑性樹脂としては、炭素繊維安定化前駆体 (C) の製造後容易に除去されうるという点から、TGA 測定による空気下 500℃での重量減少率が 90%以上、空気下 1000℃での重量減少率が 97%以上である熱可塑性樹脂が好ましく使用される。本発明に用いられる熱可塑性樹脂は炭素前駆体有機化合物 (A) と容易に熔融混練および熔融紡糸できるという点から、熱可塑性樹脂が結晶性である時その結晶融点が 100℃以上 400℃以下であること、非晶性である時そのガラス転移温度が 100℃以上 250℃以下である樹脂が好ましく使用される。また、本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、酸素、ハロゲンガス等のガス透過性が高いことが好ましい。このため、本発明に用いられる熱可塑性樹脂は陽電子消滅法で評価した自由体積の直径が 0.50 nm 以上である。陽電子消滅法で評価した自由体積の直径が 0.50 nm 未満であると、酸素、ハロゲンガス等のガス透過性が低下し、炭素繊維前駆体 (B) に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化处理し炭素繊維安定化前駆体 (C) を製造する工程における時間が非常に長くなり、生産効率を著しく低下させるため好ましくない。陽電子消滅法で評価した自由体積直径のより好ましい範囲は 0.52 nm 以上、さらには 0.55 nm 以上である。自由体積の直径の上限は特に限定されないが、大きいほど好ましく、例えば 1 nm 以下、より好ましくは 2 nm 以下である。

【0017】

また、本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、結晶性である場合その結晶融点が 100℃以上 400℃以下であること、非晶性である場合そのガラス転移温度が 100℃以上 250℃以下であることが好ましい。結晶性樹脂の結晶融点が 400℃を超える場合、熔融混練を 400℃以上で実施する必要がある、樹脂の分解を引起し好ましくない。また、非晶性樹脂のガラス転移温度が 250℃を超える場合、熔融混練時の樹脂の粘度が非常に高いためにハンドリングが困難となり好ましくない。

【0018】

また、本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、炭素前駆体有機化合物 (A) との表面張力差が 15 mN/m 以内であることが好ましい。本発明の樹脂組成物 (I

）は熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）とのブレンドにより製造される。

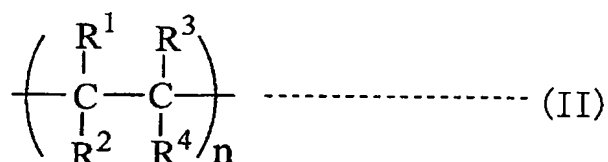
。このため、炭素前駆体有機化合物（A）との表面張力差が15 mN/mより大きいと、熱可塑性樹脂中における炭素前駆体有機化合物（A）の分散性が低下するだけでなく、非常に凝集しやすいといった問題を生じる。このため、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）との好ましい表面張力差は10 mN/m以内、さらに好ましくは5 mN/m以内である。

【0019】

上記のような特徴を有する具体的な熱可塑性樹脂としては、下記式（II）

【0020】

【化2】



【0021】

〔式（A）中、R¹、R²、R³、およびR⁴は、各々独立に、水素原子、炭素数1～15のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数6～12のアラルキル基なる群から選ばれ、最低1つは水素原子でない。nは20以上の整数を示す。〕

で表される構造を有するポリマーやポリエチレンが好ましい。

【0022】

上記式（II）を有する熱可塑性樹脂としては、例えばアモルファスポリオレフィンやポリー4-メチルペンテン-1やポリー4-メチルペンテン-1の共重合体、例えばポリー4-メチルペンテン-1にビニル系モノマーが共重合したポリマーなどを例示することができる。また、ポリエチレンとしては、高圧法低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのエチレンの単独重合体またはエチレンと α -オレフィンとの共重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体などのエチレンと他のビニル系単量体との共重合体等が挙げられる。エチレンと共重合される α -オレフィンとしては、例え

は、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。

他のビニル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル等の（メタ）アクリル酸およびそのアルキルエステルなどが挙げられる。

【0023】

（炭素前駆体有機化合物（A））

本発明に用いられる炭素前駆体有機化合物（A）は1000℃以上の高温化で炭素化、黒鉛化しやすく、本発明の目的を満足させるものであれば特に限定されない。本発明に用いられる炭素前駆体有機化合物（A）として具体的にはレーヨン（セルロース）、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリ α -クロロアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類等が挙げられ、これらの中でピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミドが好ましく、ピッチがさらに好ましい。またピッチの中でも一般的に高強度、高弾性率の期待されるメソフェーズピッチが好ましい。なお、メソフェーズピッチとは熔融状態において光学的異方性相（液晶相）を形成しうる化合物を指す。メソフェーズピッチの原料としては石炭や石油の蒸留残渣を使用してもよく、有機化合物を使用しても良いが、安定化や炭素化もしくは黒鉛化のしやすさから、ナフタレン等の芳香族炭化水素を原料としたメソフェーズピッチが好ましい。上記炭素前駆体有機化合物（A）は熱可塑性樹脂100重量部に対し1～150重量部、好ましくは5～100重量部を使用しうる。炭素前駆体有機化合物（A）の使用量が150重量部以上であると所望の分散径を有する炭素繊維前駆体を得られず、1重量部以下であると目的とする極細炭素繊維を安価に製造する事ができない等の問題が生じるため好ましくない。

【0024】

（樹脂組成物（I）の製造）

本発明の樹脂組成物（I）は、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）から製造される。炭素前駆体有機化合物（A）の使用量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して1～150重量部、好ましくは5～100重量部である。炭素前駆

体有機化合物(A)の使用量が1.5重量部以上であると所望の分散径を有する炭素繊維前駆体(B)が得られず、1重量部以下であると目的とする極細炭素繊維を安価に製造する事ができない等の問題が生じるため好ましくない。熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)とから樹脂組成物(I)を製造する方法は、熔融状態における混練が好ましい。特に、熔融混練時の熱可塑性樹脂の熔融粘度(η_M)と炭素前駆体有機化合物(A)の熔融粘度(η_A)の比(η_M/η_A)が0.5~50の範囲で熔融混練することが好ましい。 (η_M/η_A) の値が0.5未満であっても、50より大きくても、熱可塑性樹脂中における炭素前駆体有機化合物(A)の分散性は良好とならず好ましくない。 (η_M/η_A) 値のより好ましい範囲は0.7~5である。熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)の熔融混練は公知のものを必要に応じて用いる事ができ、例えば一軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー等が挙げられる。これらの中で上記炭素前駆体有機化合物(A)を熱可塑性樹脂に良好にミクロ分散させるという目的から、同方向二軸押出機が好ましく使用される。熔融混練温度としては100℃~400℃である。熔融混練温度が100℃未満の場合、炭素前駆体有機化合物(A)が熔融状態にならず、熱可塑性樹脂とのミクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、400℃を超える場合、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)の分解が進行するためいずれも好ましくない。熔融混練温度のより好ましい範囲は150℃~350℃である。また、熔融混練の時間としては0.5~20分、好ましくは1~15分である。熔融混練の時間が0.5分未満の場合、炭素前駆体有機化合物(A)のミクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、20分を超える場合、極細炭素繊維の生産性が著しく低下し好ましくない。本発明では、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)から熔融混練により樹脂組成物を製造する際に、酸素ガス含有量10%未満の雰囲気下で熔融混練することが好ましい。本発明で使用する炭素前駆体有機化合物(A)は酸素と反応することで熔融混練時に変性不融化してしまい、熱可塑性樹脂中へのミクロ分散を阻害することがある。このため、不活性ガスを流通させながら熔融混練を行い、できるだけ酸素ガス含有量を低下させることが好ましい。より好ましい熔融混練時の酸素ガス含有量は5%未満、さらには1%未満である。

【0025】

上記の方法で得た樹脂組成物（I）は、炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂中への分散径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ となることが好ましい。樹脂組成物（I）中で炭素前駆体有機化合物（A）は島相を形成し、球状あるいは楕円状となる。ここで言う分散径とは樹脂組成物（I）中で炭素前駆体有機化合物（A）の球形の直径または楕円体の長軸径を意味する。

【0026】

炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂（I）中への分散径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲を逸脱すると、高性能複合材料用としての極細炭素繊維フィラーを製造することが困難となることがある。炭素前駆体有機化合物（A）の分散径のより好ましい範囲は $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ である。また、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）からなる樹脂組成物（I）を、 300°C で3分保持した後、炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂中への分散径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。一般に、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）の溶融混練で得た樹脂組成物（I）を、溶融状態で保持しておく時間と共に炭素前駆体有機化合物（A）が凝集する。炭素前駆体有機化合物（A）の凝集により、分散径が $50 \mu\text{m}$ を超えると、高性能複合材料用としての炭素繊維フィラーを製造することが困難となることがある。炭素前駆体有機化合物（A）の凝集速度の程度は、使用する熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）の種類により変動するが、より好ましくは 300°C で5分、さらに好ましくは 300°C で10分以上 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ の分散径を維持していることが好ましい。

【0027】

（樹脂組成物から炭素繊維を製造する方法）

本発明のもう一つの目的は、上述樹脂組成物（I）から炭素繊維、より好ましくは極細炭素繊維の製造方法を提供することにある。本発明の炭素繊維は、熱可塑性樹脂100重量部と炭素前駆体有機化合物（A）1～150重量部との樹脂組成物（I）から、①せん断または伸長を付与して、炭素繊維前駆体（B）からなるフィルム状または繊維状の成型体を製造する工程、②次いで、炭素繊維前駆体（B）に含まれる炭素前駆体有機化合物（A）を安定化处理し炭素繊維安定化

前駆体 (C) を製造する工程、③次いで、炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程、④次いで熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体 (D) を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程により製造される。各工程について、以下に詳細に説明する。

【0028】

＜樹脂組成物 (I) から、炭素繊維前駆体 (B) からなる成型体を製造する工程＞

本発明では、熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) の熔融混練で得た樹脂組成物 (I) から、炭素繊維前駆体 (B) からなる成型体を製造する。炭素繊維前駆体 (B) からなる成型体としては、特に形状を問わないがハンドリングの観点から繊維状あるいはフィルム状であることが好ましい。

【0029】

炭素繊維前駆体 (B) からなる繊維状成型体の製造方法としては、熔融混練で得た樹脂組成物を紡糸口金より熔融紡糸することにより、炭素繊維前駆体 (B) を含有した複合繊維を得る方法などを例示することができる。熔融紡糸する際の紡糸温度としては100℃～400℃、好ましくは150℃～400℃、より好ましくは180℃～350℃である。紡糸引取り速度としては10m/分～2000m/分である事が好ましい。上記範囲を逸脱すると所望の炭素繊維前駆体 (B) からなる繊維状成型体を得られないため好ましくない。熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物 (A) から得られた樹脂組成物 (I) を熔融混練し、その後紡糸口金より熔融紡糸する際、熔融混練した後熔融状態のまま配管内を送液し紡糸口金より熔融紡糸する事が好ましく、熔融混練から紡糸口金吐出までの移送時間は10分以内である事が好ましい。

【0030】

炭素繊維前駆体 (B) からなるフィルム状成型体の製造方法としては、例えば2枚の板に樹脂組成物 (I) を挟んでおき、片方の板を回転させることでせん断が付与されたフィルムを作成する方法、圧縮プレス機により樹脂組成物 (I) に急激に応力を加えてせん断が付与されたフィルムを作成する方法、回転ローラーによりせん断が付与されたフィルムを作成する方法などを例示することができる。

【0031】

また、熔融状態または軟化状態にある繊維状またはフィルム状の成型体を延伸することで、炭素前駆体有機化合物（A）が伸長された炭素繊維前駆体（B）からなる成型体を製造しても良い。これらの処理は、100℃～400℃、好ましくは150℃～400℃、より好ましくは180℃～350℃で実施するのが好ましい。

【0032】

＜炭素繊維前駆体（B）に含まれる炭素前駆体有機化合物（A）を安定化処理し炭素繊維安定化前駆体（C）を製造する工程＞

本発明の第二の工程では、炭素繊維前駆体（B）中に含まれる炭素前駆体有機化合物（A）を安定化処理した炭素繊維安定化前駆体（C）を得る。炭素前駆体有機化合物（A）の安定化は炭素化もしくは黒鉛化された極細炭素繊維を得るために必要な工程であり、これを実施せず次工程である熱可塑性樹脂の除去を行った場合、炭素前駆体有機化合物（A）が熱分解したり融着したりするなどの問題が生じる。安定化の方法としては酸素などのガス気流処理、酸性水溶液などの溶液処理など公知の方法で行う事ができるが、生産性の面からガス気流下での不融化が好ましい。使用するガス成分としては上記熱可塑性樹脂への浸透性および炭素前駆体有機化合物（A）への吸着性の点から、また炭素前駆体有機化合物（A）を低温で速やかに不融化させうという点から酸素および／またはハロゲンガスを含む混合ガスである事が好ましい。ハロゲンガスとしては、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス、沃素ガスを挙げることができるが、これらの中でも臭素ガス、沃素ガスが特に好ましい。ガス気流下での不融化の具体的な方法としては、温度50～350℃、好ましくは80～300℃で、5時間以下、好ましくは2時間以下で所望のガス雰囲気中で処理する事が好ましい。また上記不融化により炭素繊維前駆体（B）中に含まれる炭素前駆体有機化合物（A）の軟化点は著しく上昇するが、所望の極細炭素繊維を得るという目的から軟化点が400℃以上となる事が好ましく、500℃以上である事がさらに好ましい。

【0033】

＜③炭素繊維安定化前駆体（C）に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程＞

本発明の第三の工程は炭素繊維安定化前駆体（C）に含まれる熱可塑性樹脂を熱分解もしくは溶媒により溶解除去するものであり、具体的には炭素繊維安定化前駆体（C）中に含まれる熱可塑性樹脂を除去し、安定化された炭素繊維安定化前駆体（C）のみを分離するものである。熱可塑性樹脂の除去は熱分解もしくは溶媒による溶解により達成され、いずれの方法を取るかは使用する熱可塑性樹脂により決まる。熱分解の条件としては使用される熱可塑性樹脂によって異なるが、400℃以上、このましくは500℃以上で処理する事が好ましい。熱可塑性樹脂を除去する際の雰囲気としては、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下でも良く、酸素雰囲気下でも良い。また、溶媒溶解の条件としても使用される熱可塑性樹脂によって異なり、より溶解性の高い溶媒を使用する事が好ましい。例えばポリカーボネートにおいては塩化メチレンやテトラヒドロフランである。

【0034】

＜④熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体（D）を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程＞

本発明の第四の工程は熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体（D）を不活性ガス雰囲気中で炭素化もしくは黒鉛化し極細炭素繊維を製造するものである。本発明において熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体（D）は不活性ガス雰囲気下での高温処理により炭素化もしくは黒鉛化し、所望の極細炭素繊維を得ることができる。得られる極細炭素繊維の繊維径としては0.001 μ m～5 μ mであり、0.001 μ m～1 μ mである事が好ましい。熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体（D）の炭素化もしくは黒鉛化は公知の方法で行なうことができる。使用される不活性ガスとしては窒素、アルゴン等があげられ、温度は500℃～3500℃、好ましくは800℃～3000℃である。なお、炭素化もしくは黒鉛化する際の、酸素濃度は20ppm以下、さらには10ppm以下が好ましい。

【0035】

上記の方法を実施することで、分岐構造が少なくかつ高強度・高弾性率の炭素繊維を製造することができる。

【0036】

(炭素繊維)

本方法により繊維径 $0.001\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の炭素繊維が得られる。フェノール樹脂とポリエチレンの複合繊維から得られる極細炭素繊維は、フェノール樹脂が非晶であるため、得られる極細炭素繊維も非晶となり強度、弾性率ともにいずれも低いものであった。ところが、本方法で得られる炭素繊維は、繊維軸方向に分子鎖が極度に配向しており、フェノール樹脂とポリエチレンの複合繊維から得られる極細炭素繊維に比べ高強度、高弾性率となる。また、気相法で得られる炭素繊維に比べ分岐構造が少ないため、従来よりも少量の添加でポリマー等の補強を行なうことができる。

【0037】

また、本発明の炭素繊維は、熱可塑性樹脂、炭素前駆体有機化合物(A)からなる樹脂組成物(I)から製造される。この樹脂組成物(I)中の熱可塑性樹脂は、①陽電子消滅法で評価した自由体積の直径が 0.50nm 以上、好ましくは②結晶性のポリマーである場合その結晶融点が 100°C 以上 400°C 以下であること、非晶性のポリマーである場合そのガラス転移温度が 100°C 以上 250°C 以下、好ましくは③炭素前駆体有機化合物(A)との表面張力差が 15mN/m 以内であるなどの特徴を有する。このため、本発明の樹脂組成物はガス浸透性が高いため、ハロゲンや酸素ガスによる炭素前駆体有機化合物(A)の安定化を容易に行なうことができる、結晶融点またはガラス転移点が 100°C 以上であるため炭素前駆体有機化合物(A)の安定化を短時間で行なえる、また炭素前駆体有機化合物(A)との表面張力差が 15mN/m 以内であるため、熱可塑性樹脂中における炭素前駆体有機化合物(A)のブレンド分散性は非常に良好となり、従来よりも繊維径の細かい炭素繊維が得られるなどの特徴を有する。

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物(A)とから炭素前駆体有機化合物(A)の分散性が良好な樹脂組成物(I)を得ることができる。特に①陽電子消滅法で評価した自由体積の直径が 0.50nm 以上、②結晶融点また

はガラス転移温度が 100°C 以上、③炭素前駆体有機化合物(A)との表面張力差が 15mN/m 以内である熱可塑性樹脂を用いることにより、熱可塑性樹脂中における炭素前駆体有機化合物(A)のブレンド分散性は非常に良好となり繊維径の細かい炭素繊維を得られることができる。さらに、結晶融点またはガラス転移温度が 100°C 以上であるため、高温での炭素前駆体有機化合物(A)の安定化を実施することができる。このため、炭素繊維の製造時間を短時間化できる等の特徴を有する。

【0039】

【実施例】

以下に本発明の実施例を述べる。尚、以下に記載される内容により本発明が限定されるものではない。

【0040】

熱可塑性樹脂中の炭素前駆体有機化合物(A)の分散粒子径および炭素繊維前駆体(B)を含有する繊維状成型体の繊維径は、走査電子顕微鏡S-2400(日立製作所)にて測定した。得られた炭素繊維の強度、弾性率はテンシロンRTC-1225A(A&D/オリエンテック)にて測定を実施した。炭素前駆体有機化合物(A)および熱可塑性樹脂の表面張力は、JIS K6768に規定されている“プラスチックフィルム及びシート—ぬれ張力試験方法”に使用する試薬を用い評価した。熱可塑性樹脂の自由体積の直径は、陽電子線源として ^{22}Na を用い、陽電子寿命スペクトルの長寿命成分から、ポアサイズを与える球体モデル式(Chem. Phys. 63, 51(1981))を用いることで評価した。また、熱可塑性樹脂の融点またはガラス転移温度は、DSC2920(TA Instruments製)を用い、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度にて測定した。

【0041】

【実施例1】

熱可塑性樹脂としてポリ-4-メチルペンテン-1(TPX:グレードRT-18[三井化学(株)製])100重量部と炭素前駆体有機化合物(A)としてメソフェーズピッチAR-HP(三菱ガス化学(株)製)11.1部を同方向二軸

押出機（日本製鋼所 T1C-X-3-0、バレル温度 290℃、窒素気流下）で熔融混練して樹脂組成物を作成した。この条件で得られた炭素前駆体有機化合物（A）の熱可塑性樹脂中への分散径は 0.05～2 μm であった。また、樹脂組成物を 300℃で 3 分保持したが、炭素前駆体有機化合物（A）の凝集は認められず、分散径は 0.05～2 μm であった。なお、ポリ-4-メチルペンテン-1、メソフェーズピッチの表面張力はそれぞれ、24、22 mN/m であった。なお、陽電子消滅法で評価したポリ-4-メチルペンテン-1 の自由体積の平均直径は 0.64 nm、DSC で評価した結晶融点は 238℃ であった。

【0042】

上記樹脂組成物を 300℃で紡糸口金より紡糸し、炭素繊維前駆体（B）を含有した複合繊維を作成した。この複合繊維の繊維径は 20 μm であり、断面におけるメソフェーズピッチの分散径はすべて 2 μm 以下であった。次に、炭素繊維前駆体（B）を含有した複合繊維 100 重量部とヨウ素 10 重量部を耐圧ガラス容器に入れ 190℃で 2 時間保持して炭素繊維安定化前駆体（C）を含有した複合繊維を得た。炭素繊維安定化前駆体（C）を含有した複合繊維を徐々に 500℃まで昇温し、ポリ-4-メチルペンテン-1 の除去を行った。その後窒素雰囲気中で 1500℃まで昇温、30 分保持し、炭素化を行った。得られた極細炭素繊維の繊維径は 0.01 μm ～2 μm の範囲にあり、分岐構造はほとんど認められなかった。繊維径 1 μm の極細炭素繊維について強度、弾性率を測定したところ、引っ張り強度は 2500 MPa、引っ張り弾性率は 300 GPa であった。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物からなる樹脂組成物（I）、およびその樹脂組成物（I）から炭素繊維、より好ましくは極細炭素繊維を製造する方法を提供する。

【解決手段】 陽電子消滅法で評価した20℃における自由体積の直径が0.50nm以上である熱可塑性樹脂100重量部と、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類からなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物（A）1～150重量部とからなる樹脂組成物（I）。樹脂組成物（I）からの炭素繊維の製造方法。

【選択図】

なし

特原 2-0-0-3-1-7-3-0-3-1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏 名

帝人株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.